

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of:	)	
	)	
<b>Gaëlle BRUN et al.</b>	)	
	)	
Application No.: New U.S. Patent Application	)	Group Art Unit: Unassigned
	)	
Filed: November 7, 2003	)	Examiner: Unassigned
	)	
For: COSMETIC COMPOSITION	)	
COMPRISING AT LEAST ONE	)	
CYCLIC CARBONATE	)	

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 02 13938, filed November 7, 2002, for the above identified United States Patent Application.

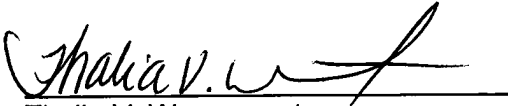
In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 02 13938.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:

  
Thalia V. Warnement  
Reg. No. 39,064

Dated: November 7, 2003





# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 13 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI

**INPI**  
N° 11354\*01

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>7 NOV 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0213938</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>7 NOV. 2002</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL Françoise BOURDEAU - D.I.P.I 6, rue Bertrand Sincholle 92585 CLICHY cedex France	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) OA02357/FB			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie		<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>		Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>		Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	
Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/> N° <input type="text"/>		Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	
ou demande de certificat d'utilité initiale <input type="checkbox"/> N° <input type="text"/>		Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> N° <input type="text"/>		Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Composition cosmétique comprenant au moins un carbonate cyclique particulier			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation <input type="text"/> N° <input type="text"/> Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> Pays ou organisation <input type="text"/> N° <input type="text"/> Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> Pays ou organisation <input type="text"/> N° <input type="text"/> Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.88.10	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>7 NOV 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0213938</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		OA02357/FB		
<b>6 MANDATAIRE</b>				
Nom		BOURDEAU		
Prénom		Françoise		
Cabinet ou Société		L'ORÉAL		
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel				
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle		
	Code postal et ville	92585	CLICHY Cedex	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.88.10		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>				
<b>7 INVENTEUR (S)</b>				
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention ( <i>joindre un avis de non-imposition</i> ) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt ( <i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i> ):		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes				
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Françoise BOURDEAU 07 Novembre 2002		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> C. TRAN		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

## COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT AU MOINS UN CARBONATE CYCLIQUE PARTICULIER

5

L'invention a pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un carbonate cyclique particulier en association avec au moins un composé choisi parmi les polymères fixants ou conditionneurs, les colorants directs anionique ou cationiques quaternisés pour les cheveux, les colorants d'oxydation pour les cheveux, les réducteurs, les tensioactifs et les agents oxydants. Elle vise également l'utilisation de ces carbonates cycliques en capillaire, pour le traitement des cheveux, en particulier pour donner du corps, du volume ou du gonflant aux cheveux.

20

Au sens de la présente invention, on entend par "*traitement du cheveu*", toute action cosmétique qui modifie les propriétés du cheveu. Ces propriétés peuvent être de nature physicochimique ou sensorielle.

25

Au sens de la présente invention, on entend par « *composition pour donner du corps, du volume ou du gonflant aux cheveux* », une composition qui a pour effet d'augmenter le volume global de la coiffure, en donnant aux cheveux de la vigueur et du ressort. On entend par « *composition de coiffage* », une composition capillaire destinée au maintien et/ou à la fixation de la coiffure.

30

On connaît déjà des produits cosmétiques capillaires procurant du gonflant aux cheveux. Ces produits, à base de polymères filmogènes, sont particulièrement appréciés par les utilisateurs ayant des cheveux fins.

Toutefois, une de leurs limites réside dans le fait que le gonflant disparaît dès le premier shampoing. De plus, ces produits laissent un toucher rêche, qui résulte du dépôt de polymères à la surface des cheveux.



Pour donner du gonflant aux cheveux, il est également possible d'effectuer des permanentes. Ces dernières, basées sur l'utilisation de réducteurs et d'oxydants, nécessitent une mise sous tension mécanique des cheveux, par exemple au moyen de rouleaux. Si de tels traitements ont effectivement pour effet d'augmenter le volume des  
5 cheveux, ils peuvent néanmoins présenter l'inconvénient d'altérer l'état de la fibre capillaire.

De même, s'il existe déjà des produits de coloration capables de donner du corps  
10 aux cheveux, il serait souhaitable qu'ils procurent encore un plus bel effet coiffant, plus durable et qu'ils abîment moins l'état des cheveux.

De même encore, il serait souhaitable que les shampooings procurent aux cheveux davantage de volume et de meilleures propriétés cosmétiques, tout en  
15 conservant un pouvoir lavant appréciable.

De façon générale, il serait également souhaitable de réaliser des compositions cosmétiques qui soient plus rémanentes aux shampooings que celles qui existent  
actuellement.

20

Certaines méthodes ont été décrites pour apporter du corps, de la masse aux cheveux, notamment aux cheveux fins, et ceci de manière rémanente. La méthode la plus couramment décrite est la polymérisation d'une molécule à l'intérieur de la fibre. Cependant, les systèmes décrits utilisent souvent des précurseurs toxiques et les  
25 conditions opératoires nécessaires à la polymérisation, par exemple une oxydation, induisent une dégradation notable de la fibre.

Le problème posé par l'invention est de trouver des compositions capillaires permettant le traitement des cheveux et qui procurent notamment aux cheveux du  
30 gonflant ou du coiffant, tout en améliorant la résistance aux shampooings, en particulier après des colorations, sans présenter l'ensemble des inconvénients énumérés ci-dessus.





15

- 25

30

- a) Ce groupement Z ne peut comporter qu'un seul atome carbone monosubstitué en  $\alpha$  des deux atomes d'oxygène de l'hétérocycle contenant Z,
- b) Ce groupement n'est pas l'éthylène.

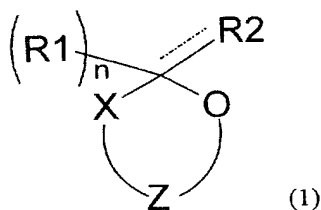
5

Selon un premier mode de mise en oeuvre de l'invention, on utilise le composé (1) pour donner du corps, du volume ou du gonflant aux cheveux.

10 Selon un deuxième mode de mise en oeuvre de l'invention, on utilise le composé (1) pour améliorer la résistance aux shampooings, en particulier après des colorations.

Un autre objet de l'invention concerne une composition cosmétique, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, (i) au moins un composé choisi parmi les polymères fixants anioniques, non ioniques ou amphotères, les agents conditionneurs, les colorants directs anioniques ou cationiques quaternisés, les colorants d'oxydation pour les cheveux, les réducteurs, les tensioactifs et les agents oxydants avec (ii) au moins un composé de formule (1)

20



25

dans laquelle:

- X = O, S,
- n = 0 ou 1,
- R2 = O, S, OR3 ou SR3,
- 30 - R1 et R3, indépendamment l'un de l'autre, sont choisis parmi les radicaux alkyles en C1 à C30, linéaires ou ramifiés, éventuellement substitués par un ou plusieurs

groupement amine, hydroxy, halogène, carboxy, alcoxy en C1 à C10, thiols, les groupements aryles en C6 à C20, alcoxy en C1 à C8,

- R1 peut former avec R2 un hétérocycle,
- Z désigne un radical alkylène divalent, linéaire ou ramifié, en C2 à C30, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et éventuellement substitué, sur la chaîne principale ou sur la ramification, par un ou plusieurs radicaux hydroxy, aryle en C6 à C30, amino, halogène, carboxy, alcoxy en C1 à C10, thiol,
- R2 peut former avec un atome de Z un hétérocycle, éventuellement substitué, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,
- les composés de formule (I) comportent moins de quatre cycles accolés,
- Si  $X = O$ ,  $R2 = O$ ,  $n = 0$  et si Z désigne un groupement alkylène non substitué, alors:

- a) Ce groupement Z ne peut comporter qu'un seul atome carbone monosubstitué en  $\alpha$  des deux atomes d'oxygène de l'hétérocycle contenant Z,
- b) Ce groupement n'est pas l'éthylène.

#### COMPOSE DE FORMULE (1)

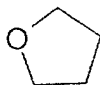
De préférence, l'hétérocycle oxygéné contenant Z est un hétérocycle comportant au moins six chaînons.

De préférence, Z désigne un radical en C3-C15, plus préférentiellement en C3-C10, et encore plus préférentiellement en C3-C6.

On préfère les composés (1) choisis parmi ceux qui satisfont aux critères ci-après:

- (i)  $X = O$ ,  $n = 0$ ,  $R2 = S$ ,  $Z = CH_2-CH(R)$
- (ii)  $X = O$ ,  $n = 0$ ,  $R2 = S$ ,  $Z = CH_2-CH(R)-CH_2$
- (iii)  $X = S$ ,  $n = 0$ ,  $R2 = S$ ,  $Z = CH_2-CH(R)$
- (iv)  $X = O$ ,  $n = 1$ ,  $Z = CH_2-CH_2$

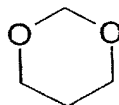
R1 avec R2 =



(v)  $X = O$ ,  $n = 0$ ,  $R_2 = O$ ,  $Z = CH_2-C(R, R')-CH_2$

(vi)  $X = O$ ,  $n = 0$ ,  $R_2 = O$ ,  $Z = CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$

5 (vii)  $X = O$ ,  $n = 1$ ,  $Z = CH_2CH_2CH_2$ ,  $R_1$  avec  $R_2 =$



10

avec  $R$  et  $R'$  étant des radicaux alkyle en  $C_1$  à  $C_4$ .

15

De préférence, dans la composition, la concentration en composé (1) est comprise entre 0,001 et 50 %, de préférence entre 0,01 et 30 %, et plus préférentiellement encore entre 0,1 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20

Sans être liée par la théorie, la Demanderesse pense que l'application de la composition conforme à l'invention amène à la formation dans, à la surface ou entre les cheveux d'un matériau polymérique ou oligomérique, linéaire, branché, ramifié ou non.

25

Le matériau ainsi formé peut renforcer, faire gonfler le cheveu, et donc donner aux cheveux un effet de texture, de renforcement, de masse ou de volume. Si la polymérisation ayant eu lieu à l'intérieur de la fibre, le polymère formé est ensuite trop volumineux pour en ressortir ce qui assure une rémanence de ces propriétés aux

30

shampooings.

Les propriétés suivantes peuvent aussi être changées :

- la vitesse de séchage,
- la reprise d'eau
- 5 - le comportement en milieu humide, pour une meilleure résistance de la mise en plis,
- le comportement en cas de coloration (protection des zones sensibilisées, meilleure montée et résistance de la couleur).

10 Lorsque cette composition est ajoutée à celles de colorants, la résistance de la couleur peut être aussi améliorée.

Il est aussi possible de modifier le toucher des cheveux, donner un effet coiffant, modifier les propriétés de démêlage et de séchage.

15

Les composés de l'invention peuvent aussi permettre des soudures entre les cheveux et un effet de maintien de la coiffure est obtenu. Cet effet peut résister aux shampooings.

20

Le matériau formé peut être dépolymérisé. Un intérêt particulier tient au fait qu'il est possible de modifier ou dégrader les propriétés physiques (solidité, insolubilité, tension de surface) du matériau après qu'il ait été formé. Il est, en effet, possible de dégrader la solidité ou l'insolubilité du matériau par dépolymérisation (réaction inverse amenant à réduire la taille du polymère, voire à revenir à l'état de monomère (le monomère pouvant alors être dans un état où le cycle initial est ouvert)) et ce par emploi

25

de chaleur. Cette propriété est d'autant plus utile que les matériaux peuvent être rémanents aux shampooings. Cette modification peut être réalisée après application du procédé (si l'on ne souhaite pas garder l'effet obtenu) ou nettement plus tard (quelques heures ou quelques jours ou plus tard éventuellement).

30

TENSIOACTIF

Selon l'invention, les agents tensioactifs peuvent être des agents tensioactifs non ioniques, cationiques, anioniques ou amphotères.

5 A titre d'exemples d'agents tensioactifs anioniques, on peut citer notamment les sels, en particulier les sels de métaux alcalins tels que les sels de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines, les sels d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux, par exemple, de magnésium, des composés suivants :  
10 les alkyl-sulfates, les alkyléther-sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycéride-sulfates, les alkylsulfonates, les phosphates d'alkyle, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates, les sulfosuccinates d'alkyle, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates, les sulfoacétates d'alkyle, les acylsarcosinates, et les acylglutamates, les groupes alkyle ou acyle de tous ces  
15 composés comportant de 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant de préférence un groupe phényle ou benzyle.

On peut également utiliser les esters d'alkyle en  $C_6$ - $C_{24}$  et d'acides polyglycoside-carboxyliques tels que les glucoside-citrates d'alkyle, les  
20 polyglycoside-tartrates d'alkyle, et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle ; les sulfosuccinamates d'alkyle, les iséthionates d'acyle et les N-acyltaurates, le groupe alkyle ou acyle de tous ces composés comportant de 12 à 20 atomes de carbone. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les lactylates d'acyle dont le groupe acyle comporte de 8 à 20 atomes de carbone.

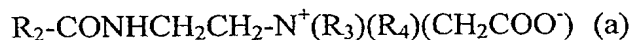
25 En outre, on peut encore citer les acides d'alkyl-D-galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ )éther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ )aryl( $C_6$ - $C_{24}$ )éther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ )amidoéther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en  
30 particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R.  
35 PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178). Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi les alcools, les alpha-diols, les alkyl( $C_1$ - $C_{20}$ )phénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8 à 18 atomes

de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur  
 5 des alcools gras, les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne de 1 à 5 et en particulier de 1,5 à 4 groupements glycérol, les esters d'acides gras du sorbitane éthoxylés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les esters d'acides gras du saccharose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkyl(C<sub>6</sub>-  
 10 C<sub>24</sub>)polyglycosides, les dérivés de N-alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl(C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)amines ou les oxydes de N-acyl(C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)aminopropylmorpholine, ainsi que des mélanges de ceux-ci.

Les agents tensioactifs amphotères peuvent être notamment des dérivés  
 15 d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate ; on peut citer encore les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amidoalkyl(C<sub>6</sub>-  
 20 C<sub>8</sub>)-bétaïnes ou les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amidoalkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)sulfobétaïnes, et leurs mélanges.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits commercialisés sous la dénomination MIRANOL<sup>®</sup>, tels que ceux décrits dans les brevets US 2,528,378 et US 2,781,354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3<sup>ème</sup> édition, 1982, sous les  
 25 dénominations Amphocarboxyglycinate et Amphocarboxypropionate correspondant respectivement aux formules (a) et (b) :



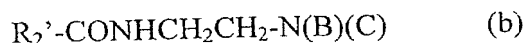
dans laquelle :

R<sub>2</sub> représente un groupe alkyle dérivé d'un acide R<sub>2</sub>-COOH présent dans  
 30 l'huile de coprah hydrolysée, un groupe heptyle, nonyle ou undécyle,

R<sub>3</sub> représente un groupe bêta-hydroxyéthyle, et

R<sub>4</sub> représente un groupe carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente  $-CH_2CH_2OX'$ ,

C représente  $-(CH_2)_z-Y'$ , avec  $z = 1$  ou  $2$ ,

5 X' représente le groupe  $-CH_2CH_2-COOH$  ou un atome d'hydrogène,

Y' représente  $-COOH$  ou le groupe  $-CH_2-CHOH-SO_3H$ ,

$R_2'$  représente un groupe alkyle d'un acide  $R_2'-COOH$  présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un groupe alkyle, notamment en  $C_{17}$  et sa forme iso, ou un groupe en  $C_{17}$  insaturé.

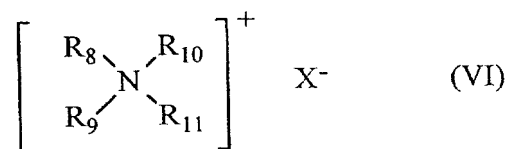
10 Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5<sup>ème</sup> édition, 1993, sous les dénominations cocoamphodiacétate de disodium, lauroamphodiacétate de disodium, caprylamphodiacétate de disodium, capryloamphodiacétate de disodium, cocoamphodipropionate de disodium, lauroamphodipropionate de disodium, caprylamphodipropionate de disodium, capryloamphodipropionate de disodium, 15 acide lauroamphodipropionique, acide cocoamphodipropionique.

A titre d'exemple, on peut citer le cocoamphodiacétate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL<sup>®</sup> C2M concentré par la société RHODIA.

20 La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs cationiques bien connus en soi, tels que les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées, les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.

25 A titre de sels d'ammonium quaternaires, on peut notamment citer, par exemple :

- ceux qui présentent la formule générale (VI) suivante :



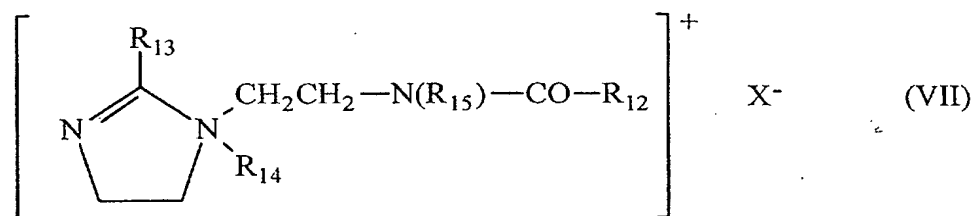
30 dans laquelle les radicaux  $R_8$  à  $R_{11}$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de



carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes. Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, polyoxyalkylène (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alkylamide, alkyl(C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>)amidoalkyle(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>),  
 5 alkyl(C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>)acétate, hydroxyalkyle, comportant environ de 1 à 30 atomes de carbone ; X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)sulfates, alkyl- ou alkylaryl-sulfonates ;

- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazoline, comme par exemple ceux de formule (VII) suivante :

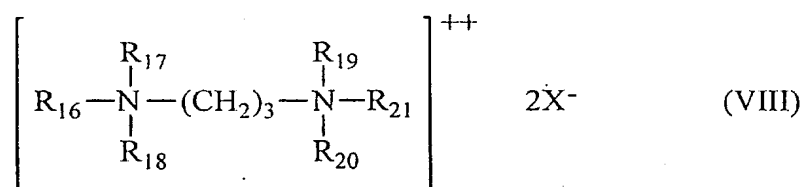
10



dans laquelle R<sub>12</sub> représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif, R<sub>13</sub> représente un atome  
 15 d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, R<sub>14</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sub>15</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, X<sup>-</sup> est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl- ou alkylaryl-sulfonates. De préférence, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> désignent un mélange de radicaux alcényle ou alkyle  
 20 comportant de 12 à 21 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif, R<sub>14</sub> désigne un radical méthyle, R<sub>15</sub> désigne un atome d'hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination REWOQUAT<sup>®</sup> W 75 par la société REWO ;

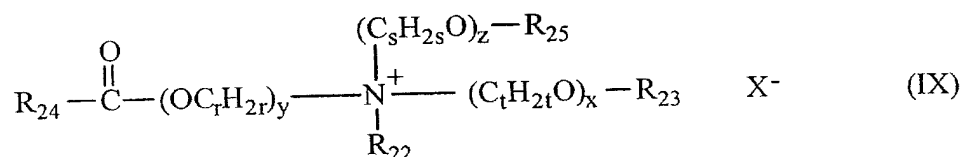
- les sels de diammonium quaternaire de formule (VIII) :

25



dans laquelle  $R_{16}$  désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates. De tels sels de diammonium quaternaire comprennent notamment le dichlorure de propanesuif diammonium ;

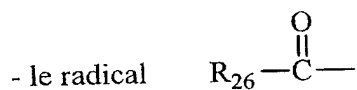
- les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester, tels que ceux de formule (IX) suivante :



dans laquelle :

$R_{22}$  est choisi parmi les radicaux alkyles en  $C_1-C_6$  et les radicaux hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en  $C_1-C_6$  ;

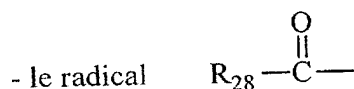
$R_{23}$  est choisi parmi :



- les radicaux  $R_{27}$  hydrocarbonés en  $C_1-C_{22}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

$R_{25}$  est choisi parmi :



- les radicaux  $R_{29}$  hydrocarbonés en  $C_1-C_6$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

$R_{24}$ ,  $R_{26}$  et  $R_{28}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en  $C_7-C_{21}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;

r, s et t, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;

y est un entier valant de 1 à 10 ;

x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;

$X^-$  est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;

5        sous réserve que la somme  $x + y + z$  vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors  $R_{23}$  désigne  $R_{27}$  et que lorsque z vaut 0 alors  $R_{25}$  désigne  $R_{29}$ .

Les radicaux alkyles  $R_{22}$  peuvent être linéaires ou ramifiés et plus particulièrement linéaires.

De préférence  $R_{22}$  désigne un radical méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou  
10        dihydroxypropyle, et plus particulièrement un radical méthyle ou éthyle.

Avantageusement, la somme  $x + y + z$  vaut de 1 à 10.

Lorsque  $R_{23}$  est un radical  $R_{27}$  hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone, ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

Lorsque  $R_{25}$  est un radical  $R_{29}$  hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes  
15        de carbone.

Avantageusement,  $R_{24}$ ,  $R_{26}$  et  $R_{28}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en  $C_{11}$ - $C_{21}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les radicaux alkyle et alcényle en  $C_{11}$ - $C_{21}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

20        De préférence, x et z, identiques ou différents, valent 0 ou 1.

Avantageusement, y est égal à 1.

De préférence, r, s et t, identiques ou différents, valent 2 ou 3, et encore plus particulièrement sont égaux à 2.

L'anion est de préférence un halogénure (chlorure, bromure ou iodure) ou un  
25        alkylsulfate plus particulièrement méthylsulfate. On peut cependant utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester.

L'anion  $X^-$  est encore plus particulièrement le chlorure ou le méthylsulfate.

30        On utilise plus particulièrement dans la composition selon l'invention, les sels d'ammonium de formule (IX) dans laquelle :

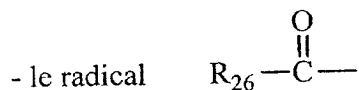
-  $R_{22}$  désigne un radical méthyle ou éthyle,

- x et y sont égaux à 1 ;

- z est égal à 0 ou 1 ;

- r, s et t sont égaux à 2 ;

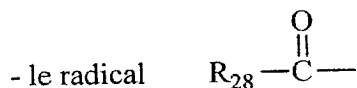
- R<sub>23</sub> est choisi parmi :



- les radicaux méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>,

- l'atome d'hydrogène ;

- R<sub>25</sub> est choisi parmi :



- l'atome d'hydrogène ;

- R<sub>24</sub>, R<sub>26</sub> et R<sub>28</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et de préférence parmi les radicaux alkyles et alcényles en C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

On peut citer par exemple les composés de formule (IX) tels que les sels (chlorure ou méthylsulfate notamment) de diacyloxyéthyl-diméthylammonium, de diacyloxyéthyl-hydroxyéthyl-méthylammonium, de monoacyloxyéthyl-dihydroxyéthyl-méthylammonium, de triacyloxyéthyl-méthylammonium, de monoacyloxyéthyl-hydroxyéthyl-diméthylammonium et leurs mélanges. Les radicaux acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs radicaux acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

Ces produits sont obtenus, par exemple, par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiisopropanolamine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras ou sur des mélanges d'acides gras d'origine végétale ou animale, ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent d'alkylation tel qu'un halogénure d'alkyle (méthyle ou éthyle de préférence), un sulfate de dialkyle (méthyle ou éthyle de préférence), le méthane-sulfonate de méthyle, le para-toluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrique du glycol ou du glycérol.

De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART<sup>®</sup> par la société HENKEL, STEPANQUAT<sup>®</sup> par la société STEPAN, NOXAMIUM<sup>®</sup> par la société CECA, REWOQUAT<sup>®</sup> WE 18 par la société REWO-WITCO.

5 La composition selon l'invention peut contenir un mélange de sels de mono-, di- et triester d'ammonium quaternaire avec une majorité en poids de sels de diester.

Comme mélange de sels d'ammonium, on peut utiliser par exemple le mélange contenant 15 à 30 % en poids de méthylsulfate d'acyloxyéthyl-dihydroxyéthyl-méthylammonium, 45 à 60% de méthylsulfate de diacyloxyéthyl-  
10 hydroxyéthyl-méthylammonium et 15 à 30% de méthylsulfate de triacyloxyéthyl-méthylammonium, les radicaux acyles ayant de 14 à 18 atomes de carbone et provenant d'huile de palme éventuellement partiellement hydrogénée.

On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-4137180.

15 Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (VI), on préfère d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium comme, par exemple, les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le radical alkyle comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de béhényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyltriméthyl-  
20 ammonium, de benzyldiméthylstéarylammonium ou encore, d'autre part, le chlorure de palmitylamidopropyltriméthylammonium ou le chlorure de stéaramidopropyltriméthyl-(myristyl acétate)-ammonium commercialisé sous la dénomination CERAPHYL<sup>®</sup> 70 par la société VAN DYK.

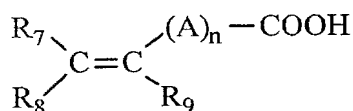
25 Les tensioactifs cationiques particulièrement préférés dans la composition de l'invention sont choisis parmi les sels d'ammonium quaternaire, et en particulier parmi le chlorure de béhényltriméthylammonium et le chlorure de palmitylamido-propyltriméthylammonium.

### 30 POLYMERE FIXANT ANIONIQUE OU NON IONIQUE OU AMPHOTERE

Au sens de la présente invention, on entend par "*polymère fixant*", un polymère capable de maintenir et/ou de fixer la coiffure dans une forme désirée.

Les polymères fixants anioniques généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, d'acide sulfonique ou d'acide phosphorique et ont une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 500 et 5 000 000.

Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères mono- ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :



dans laquelle

n est un nombre entier de 0 à 10,

A<sub>1</sub> désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1, par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre,

R<sub>7</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle,

R<sub>8</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, et

R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle ou benzyle.

Dans la formule précitée, un groupement alkyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier, les groupements méthyle et éthyle.

Les polymères fixants anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont :

A) Les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL<sup>®</sup> E ou K par la société ALLIED COLLOID et ULTRAHOLD<sup>®</sup> par la société BASF, les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de sel de sodium sous les dénominations RETEN<sup>®</sup> 421, 423 ou 425 par la société HERCULES, et les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.

5 B) Les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène-glycol tel que le polyéthylène-glycol, et éventuellement réticulés. De  
10 tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français FR 1 222 944 et la demande de brevet allemand DE 2 330 956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou N-hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois n° 75370 et 75371 et proposés sous la dénomination QUADRAMER® par la société AMERICAN CYANAMID. On peut également  
15 citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, par exemple, de lauryle, tels que celui commercialisé par la société ISP sous la dénomination ACRYLIDONE® LM et les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de tertibutyle tels que le produit commercialisé sous la dénomination LUVIMER® 100 P par la société BASF.

20 C) Les copolymères dérivés d'acide crotonique, tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle, et éventuellement d'autres monomères tels que les esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé, linéaire ou ramifié, à longue chaîne hydrocarbonée, comme ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés, ou encore un autre  
25 monomère ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique  $\alpha$ - ou  $\beta$ -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français FR 1 222 944, FR 1 580 545, FR 2 265 782, FR 2 265 781, FR 1 564 110 et FR 2 439 798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 commercialisée par la société NATIONAL STARCH.

30 D) Les copolymères dérivés d'acides ou d'anhydrides carboxyliques monoinsaturés en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> choisis parmi :

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs acides ou anhydrides maléique, fumarique, itaconique et (ii) au moins un monomère choisi parmi les esters vinyliques, les éthers vinyliques, les halogénures vinyliques, les dérivés  
35 phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US n° 2,047,398, 2,723,248

et 2,102,113, et le brevet GB 839 805. Des produits commerciaux sont notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ<sup>®</sup> AN ou ES par la société ISP.

5 - les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs motifs anhydrides maléique, citraconique, itaconique et (ii) un ou plusieurs monomères choisis parmi les esters allyliques ou méthallyliques comportant éventuellement un ou plusieurs groupements acrylamide, méthacrylamide,  $\alpha$ -oléfine, esters acryliques ou méthacryliques, acides acrylique ou méthacrylique ou vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées.

10 Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français FR 2 350 384 et FR 2 357 241 de la demanderesse.

E) Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

15 Les polymères comprenant les groupements sulfoniques sont des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène-sulfonique, naphthalène-sulfonique ou acrylamido-alkylsulfonique.

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

20 - les sels de l'acide polyvinylnsulfonique ayant une masse moléculaire comprise entre environ 1 000 et 100 000, ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique et leurs esters, ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone.

25 - les sels de l'acide polystyrène-sulfonique tels que les sels de sodium vendus par exemple sous les dénominations FLEXAN<sup>®</sup> 130 et FLEXAN<sup>®</sup> 500 par la société NATIONAL STARCH. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2 198 719.

30 - les sels d'acides polyacrylamide-sulfoniques tels que ceux mentionnés dans le brevet US 4,128,631, et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropanesulfonique vendu sous la dénomination COSMEDIA POLYMER<sup>®</sup> HSP 1180 par la société HENKEL.

35 Les polymères fixants amphotères utilisables dans les compositions de la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans la chaîne polymère où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un monomère comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques. Les polymères fixants amphotères peuvent



également comporter des motifs zwitterioniques de type carboxybétaine ou sulfobétaine.

Il peut également s'agir de polymères à chaîne principale cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, parmi lesquels au moins un porte, par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, un groupement acide carboxylique ou acide sulfonique. Les polymères fixants amphotères peuvent encore avoir une chaîne anionique dérivée d'acides carboxyliques  $\alpha,\beta$ -insaturés dont l'un des groupements carboxyle a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire.

Les polymères fixants amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus sont choisis notamment parmi les polymères suivants :

(1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléïque, l'acide  $\alpha$ -chloroacrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique, tel que plus particulièrement les méthacrylate et acrylate de dialkylaminoalkyle, les dialkylaminoalkyl-méthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain US 3,836,537.

(2) les polymères comportant des motifs dérivant :

(a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'atome d'azote par un groupe alkyle,

(b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

(c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique, et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylamino-éthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués sont notamment les composés dont les groupes alkyle comportent de 2 à 12 atomes de carbone, et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutylacrylamide, le N-tertioctylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

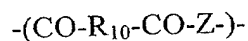
Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléïque, fumarique ainsi

que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butylaminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

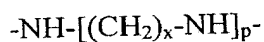
5 On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4<sup>ème</sup> Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl-methacrylate copolymer, tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER<sup>®</sup> ou LOVOCRYL<sup>®</sup> 47 par la société NATIONAL STARCH.

10 (3) les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



15 dans laquelle R<sub>10</sub> représente un groupe divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atome de carbone de ces acides ou d'un groupe dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis-primaire ou bis-secondaire, et Z désigne un groupe dérivant d'une polyalkylène-  
20 polyamine bis-primaire, mono- ou bis-secondaire et de préférence représente :

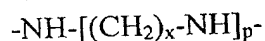
a) dans les proportions de 60 à 100 % en moles, le groupe



25 où x = 2 et p = 2 ou 3, ou bien x = 3 et p = 2

ce groupe dérivant de la diéthylène-triamine, de la triéthylène-tétraamine ou de la dipropylène-triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 % en moles, le groupe



30 où x = 2 et p = 1 et qui dérive de l'éthylène-diamine, ou le groupe dérivant de la pipérazine :



c) dans les proportions de 0 à 20 % en moles, le groupe



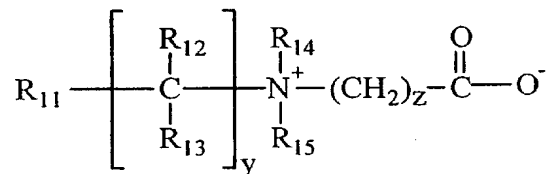
dérivant de l'hexaméthylènediamine,

ces polyaminoamides étant réticulés par réaction d'addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis-insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide, et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane-sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que les acides adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme, par exemple, les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcane-sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane- ou la butane-sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

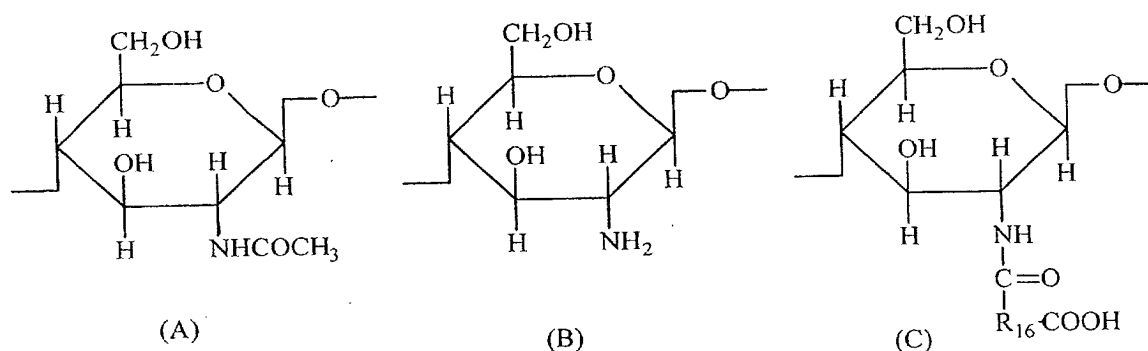


dans laquelle  $R_{11}$  désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide,  $y$  et  $z$  représentent chacun un nombre entier de 1 à 3,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle ou propyle,  $R_{14}$  et  $R_{15}$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans  $R_{14}$  et  $R_{15}$  ne dépasse pas 10.

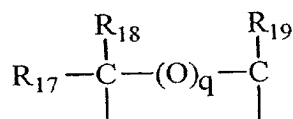
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl- ou diéthylaminoéthyle ou des acrylates ou méthacrylates d'alkyle, des acrylamides ou méthacrylamides, ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer les copolymères méthacrylate de méthyle/diméthylcarboxyméthylammonioéthylméthacrylate de méthyle, tels que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER<sup>®</sup> Z301 par la société SANDOZ.

(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes :



le motif (A) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (B) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (C) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (C), R<sub>16</sub> représente un groupe de formule :

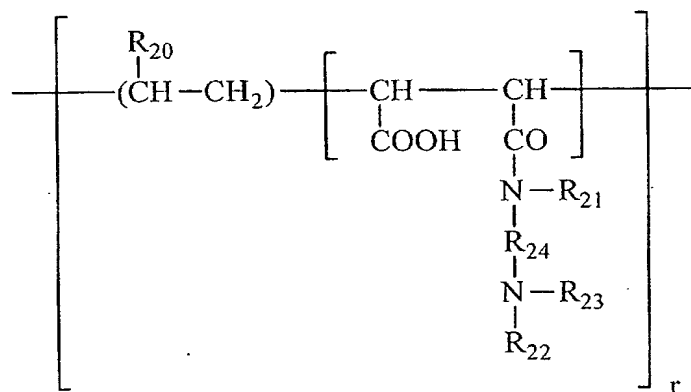


dans laquelle si  $q = 0$ , R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des groupes R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub> étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si  $q = 1$ , R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères obtenus par N-carboxylation du chitosane tels que le N-carboxyméthylchitosane ou le N-carboxybutylchitosane vendu sous la dénomination EVALSAN<sup>®</sup> par la société JAN DEKKER.

(7) Les polymères décrits dans le brevet français FR 1 400 366 et répondant à la formule



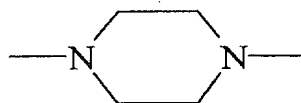
dans laquelle  $\text{R}_{20}$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$  ou phényle,  $\text{R}_{21}$  désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur tel que méthyle et éthyle,  $\text{R}_{22}$  désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  tel que méthyle et éthyle,  $\text{R}_{23}$  désigne un groupe alkyle inférieur en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  tel que méthyle, éthyle ou un groupe répondant à la formule :  $-\text{R}_{24}\text{-N}(\text{R}_{22})_2$ ,  $\text{R}_{24}$  représentant un groupement  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)-$ , et  $\text{R}_{22}$  ayant les significations mentionnées ci-dessus.

(8) Les polymères amphotères du type -D-X-D-X choisis parmi:

(a) les polymères obtenus par action de l'acide chloroacétique ou le chloroacétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :

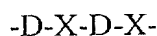


où D désigne un groupe

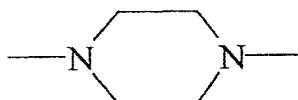


et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un groupe bivalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques ; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alcénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane.

(b) Les polymères de formule :



5 où D désigne un groupe



et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E' ; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un groupe bivalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée, ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs groupes hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloroacétate de soude.

(9) les copolymères alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther/anhydride maléique modifiés partiellement par semi-amidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semi-estérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Les polymères fixants non ioniques sont choisis, par exemple, parmi :

- la vinylpyrrolidone,
- les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle,
- les polyalkyloxazolines telles que les polyéthylloxazolines proposées par la société DOW CHEMICAL sous les dénominations PEOX<sup>®</sup> 50 000, PEOX<sup>®</sup> 200 000 et PEOX<sup>®</sup> 500 000,
- les homopolymères d'acétate de vinyle tels que le produit proposé sous la dénomination APPRETAN<sup>®</sup> EM par la société HOECHST ou le produit proposé sous le nom de RHODOPAS<sup>®</sup> A 012 par la société RHONE POULENC,
- les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique tels que le produit proposé sous le nom de RHODOPAS<sup>®</sup> AD 310 de la société RHONE POULENC,
- les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN<sup>®</sup> TV par la société HOECHST,

- les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléique, par exemple, de maléate de dibutyle tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN<sup>®</sup> MB EXTRA par la société HOECHST,
- les copolymères de polyéthylène et d'anhydride maléique,
- 5 - les poly(acrylate d'alkyle) et poly(méthacrylate d'alkyle) tels que le produit proposé sous la dénomination MICROPEARL<sup>®</sup> RQ 750 par la société MATSUMOTO ou le produit proposé sous la dénomination LUHYDRAN<sup>®</sup> A 848 S par la société BASF,
- les copolymères d'esters acryliques tels que, par exemple, les  
10 copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyle tels que les produits proposés par la société ROHM & HAAS sous les dénominations PRIMAL<sup>®</sup> AC-261 K et EUDRAGIT<sup>®</sup> NE 30 D, par la société BASF sous les dénominations ACRONAL<sup>®</sup> 601, LUHYDRAN<sup>®</sup> LR 8833 ou 8845, par la société HOECHST sous les  
15 dénominations APPRETAN<sup>®</sup> N9212 et N9213 ;
- les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisis, par exemple, parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle ; on peut citer les produits proposés sous les dénominations NIPOL<sup>®</sup> LX  
20 531 B par la société NIPPON ZEON ou ceux proposés sous la dénomination CJ 0601 B par la société ROHM & HAAS,
- les polyuréthannes tels que les produits proposés sous les dénominations ACRY SOL<sup>®</sup> RM 1020 ou ACRY SOL<sup>®</sup> RM 2020 par la société ROHM & HAAS, les produits URAFLEX<sup>®</sup> XP 401 et URAFLEX<sup>®</sup> XP 402 UZ par la société DSM RESINS,
- 25 - les polyamides tels que le produit ESTAPOR<sup>®</sup> LO 11 proposé par la société RHONE POULENC,
- les gommes de guar non ioniques chimiquement modifiées ou non modifiées. Les gommes de guar non modifiées sont par exemple les produits vendus sous la dénomination VIDO GUM<sup>®</sup> GH 175 par la  
30 société UN IPECTINE et sous la dénomination JAGUAR<sup>®</sup> C par la société MEYHALL. Les gommes de guar modifiées sont de préférence modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C<sub>1-6</sub>, de préférence par des groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle. De telles gommes de guar non ioniques  
35 éventuellement modifiées par des groupes hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR<sup>®</sup> HP8, JAGUAR<sup>®</sup> HP60, JAGUAR<sup>®</sup> HP120, JAGUAR<sup>®</sup> DC 293 et

JAGUAR<sup>®</sup> HP 105 par la société MEYHALL, ou sous la dénomination GALACTOSOL<sup>®</sup> 4H4FD2 par la société AQUALON.

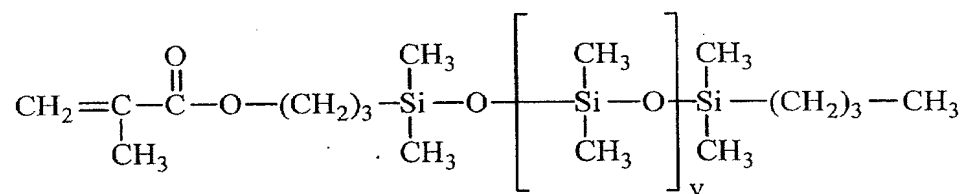
On peut également utiliser, en tant que polymères fixants, des polymères filmogènes de type silicone greffée comprenant une partie polysiloxane et une partie constituée d'une chaîne organique non siliconée, l'une des deux parties constituant la chaîne principale du polymère et l'autre étant greffée sur ladite chaîne principale.

Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578, EP-A-0582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037.

Ces polymères sont de préférence anioniques ou non ioniques.

De tels polymères sont par exemple les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères formé

- a) de 50 à 90 % en poids d'acrylate de tertiobutyle,
- b) de 0 à 40 % en poids d'acide acrylique,
- c) de 5 à 40 % en poids d'un macromère siliconé de formule



où v est un nombre allant de 5 à 700, les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

D'autres exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle et des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

On peut utiliser aussi, comme polymères fixants dans les compositions coiffantes de la présente invention des polyuréthannes fonctionnalisés ou non, siliconés ou non.

Les polyuréthannes particulièrement visés par la présente invention sont ceux décrits dans les documents EP-A-0 751 162, EP-A-0 637 600, FR 2 743 297 et EP 0 648 485 dont la demanderesse est titulaire, ainsi que les demandes EP-A-0



656 021 ou WO 94/03510 de la société BASF et la demande EP-A-0 619 111 de la société NATIONAL STARCH.

### AGENT DE CONDITIONNEMENT

5

Au sens de la présente invention, on entend par "*agent de conditionnement*", un composé capable d'apporter aux cheveux des propriétés cosmétiques, telles que de la douceur au toucher, du lissage ou du démêlage.

10

Avantageusement, l'agent de conditionnement est choisi dans le groupe comprenant les organosiloxanes, les hydrocarbures linéaires ou ramifiés en C<sub>8</sub> à C<sub>300</sub>, les alcools gras linéaires ou ramifiés en C<sub>8</sub> à C<sub>30</sub>, les esters d'acide gras en C<sub>8</sub> à C<sub>30</sub> et d'alcool en C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub>, les esters d'acide ou de diacide en C<sub>1</sub> à C<sub>7</sub> et d'alcool gras en C<sub>8</sub> à C<sub>30</sub>, les céramides ou analogues de céramides, les polymères cationiques.

15

Parmi les organosiloxanes utilisés conformément à la présente invention, on peut citer à titre non limitatif :

#### I. Les silicones volatiles

20

Celles-ci possèdent un point d'ébullition compris entre 60°C et 260°C. Parmi ce type de silicones, on cite :

(i) les silicones cycliques de 3 à 7 atomes de silicium et de préférence 4 à 5. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclo-tétrasiloxane vendu sous le nom de  
25 "VOLATILE SILICONE 7207®" par la Société UNION CARBIDE ou "SILBIONE 70045 V2®" par la Société RHONE POULENC, le décaméthylcyclopentasiloxane vendu sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7158®" par la Société UNION CARBIDE, "SILBIONE 70045 V5®" par la Société RHONE POULENC, ainsi que leurs mélanges.

On cite également les cyclopolymères du type  
30 diméthylsiloxane/méthylalkylsiloxane, tel que la "SILICONE VOLATILE FZ 3109®" vendue par la Société UNION CARBIDE, qui est un cyclocopolymère diméthylsiloxane/méthyl-octylsiloxane ;

(ii) les silicones volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant

une viscosité inférieure ou égale à  $5.10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s à 25°C. Il s'agit, par exemple, de l'hexaméthylsiloxane vendu sous la dénomination "SILBIONE 70041 V0,65®" par la Société RHONE POULENC. Ce type de produit est décrit dans l'article de TODD & BYERS "Volatile silicone fluides for cosmetics", Cosmetics and Toiletries, Vol. 91, Jan 5 76, pages 27-32.

## II. Les silicones non volatiles

Elles sont constituées principalement par les polyalkyl (C1-C35)-siloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyalkyl (C1-C35)arylsiloxanes, les gommes et résines de 10 silicone et les polysiloxanes organomodifiés, ainsi que leurs mélanges.

Parmi les polyalkylsiloxanes, on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes linéaires de viscosité supérieure à  $5.10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s, et de préférence inférieure à 2,6 m<sup>2</sup>/s soit :

- 15                   – à groupements terminaux triméthylsilyle, comme par exemple, et à titre non limitatif, les huiles "SILBIONE®" de la série 70047 commercialisées par la Société RHONE POULENC, l'huile "47 V 500.000®" de RHONE POULENC ou certaines "VISCASIL®" de la Société GENERAL ELECTRIC,
- 20                   – à groupements terminaux trihydroxysilyle, tels que les huiles de la série "48 V®" de la Société RHONE POULENC.

Dans cette classe de polyalkylsiloxanes, on peut également mentionner les polyalkylsiloxanes vendus par la Société GOLDSCHMIDT sous les dénominations 25 "ABILWAX 9800®" et "ABILWAX 9801®", qui sont des polyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)siloxanes.

Parmi les polyalkylarylsiloxanes, on peut citer les polydiméthylphénylsiloxanes, les polydiméthyldiphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés, de viscosité  $10^{-5}$  à  $5.10^{-2}$  m<sup>2</sup>/s, tels que par exemple :

- 30                   – l'huile "RHODORSIL®" 763 de RHONE POULENC,
- les huiles "SILBIONE®" de la série 70641 de RHONE POULENC, telles que les huiles "SILBIONE 70641 V30®" et "SILBIONE

70641 V200®" de RHONE POULENC,

- le produit "DC 556®" Cosmetic Grad Fluid de DOW CORNING,
- les silicones de séries PK de BAYER, telles que la "PK20®",
- les silicones des séries PN, PH de BAYER, comme les "PN 1000®" et "PH 1000®",
- certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC, telles que les "SF 1250®", "SF 1265®", "SF 1154®", "SF 1023®".

Les gommages de silicone, conformes à la présente invention, sont des polydiorganosiloxanes de forte masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 200 000 et 1 000 000, utilisés seuls ou en mélange dans un solvant choisi parmi les silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles polyphénylméthylsiloxanes (PPMS), les isoparaffines, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécane, le tétradécane ou leurs mélanges.

On cite, par exemple, les composés ayant les structures suivantes:

- poly[(diméthylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(phénylméthylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)].

On peut citer, par exemple, à titre non limitatif, les mélanges suivants :

1) les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne (DIMETHICONOL selon la nomenclature CTFA), et d'un polydiméthylsiloxane cyclique (CYCLOMETHICONE selon la nomenclature CTFA), tels que le produit "Q2 1401®" vendu par la Société DOW CORNING ;

2) les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane avec une silicone cyclique, tel que le produit "SF 1214 SILICONE FLUID®" de GENERAL ELECTRIC, qui est une gomme "SE 30®" de PM 500.000 ( $\bar{M}_n$ ) solubilisée dans la "SF 1202 SILICONE FLUID®" (décaméthylcyclopentasiloxane) ;

3) les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes, notamment d'une

gomme PDMS et d'une huile PDMS, tels que les produits "SF 1236®" et "CF 1241®" de la Société GENERAL ELECTRIC. Le produit "SF 1236®" est le mélange d'une gomme "SE 30®" définie ci-dessus d'une viscosité de 20 m<sup>2</sup>/s et d'une huile "SF 96®" d'une viscosité de 5.10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s (15 % de gomme "SE 30®" et 85 % d'huile "SF 96®").

Le produit "CF 1241®" est le mélange d'une gomme "SE 30®" (33 %) et d'une PDMS (67 %) de viscosité 10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>/s.

Les résines d'organopolysiloxanes utilisables conformément à l'invention, sont des systèmes siloxaniques réticulés renfermant les unités : R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>, RSiO<sub>3/2</sub> et SiO<sub>4/2</sub> dans lesquelles R représente un groupement hydrocarboné possédant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupement phényle. Parmi ces produits, ceux particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R désigne un radical alkyle inférieur ou un radical phényle.

Parmi ces résines, on peut citer le produit vendu sous la dénomination "DOW CORNING 593®" ou ceux vendus sous les dénominations "SILICONE FLUID SS 4230" et "SILICONE FLUID SS 4267" par la Société GENERAL ELECTRIC et qui sont des diméthyl/triméthylpolysiloxanes.

Les silicones organomodifiées, conformes à la présente invention, sont des silicones telles que définies précédemment, comportant dans leur structure générale, un ou plusieurs groupements organofonctionnels directement fixés sur la chaîne siloxanique ou fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

On cite, par exemple, les silicones comportant :

a) des groupements perfluorés tels que des trifluoroalkyles comme, par exemple, celles vendues par la Société GENERAL ELECTRIC sous les dénominations "FF.150 FLUOROSILICONE FLUID®" ou par la Société SHIN ETSU sous les dénominations "X-22-819®", "X-22-82®", "X-22-821®" et "X-22-822®" ;

b) des groupements hydroxyacylamino comme, par exemple, celles décrites dans la demande de brevet EP-A-0 342 834 et en particulier la silicone vendue par la

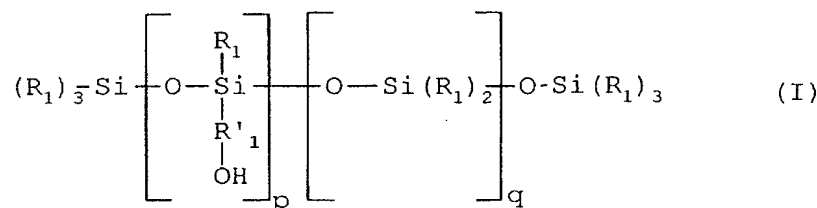
Société DOW CORNING sous la dénomination "Q2-8413®" ;

c) des groupements thiols comme dans les silicones "X 2-8360®" de la Société DOW CORNING ou les "GP 72A®" et "GP 71®" de GENESEE ;

d) des groupements aminés substitués ou non, comme dans la  
5 "GP 4 SILICONE FLUID®" de GENESEE, la "GP 7100®" de GENESEE, la "Q2 8220®" de DOW CORNING, l'"AFL 40®" d'UNION CARBIDE ou la silicone dénommée "Amodiméthicone" dans le dictionnaire CTFA ;

e) les groupements carboxylates, comme les produits décrits dans le brevet EP 186 507 de CHISSO CORPORATION ;

10 f) des groupements hydroxylés, comme les polyorgano-siloxanes à fonction hydroxyalkyle, décrits dans la demande de brevet FR-85 16334, répondant à la formule suivante :



15 dans laquelle :

– les radicaux  $R_1$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux méthyle et phényle, au moins 60 % en mole des radicaux  $R_1$  étant méthyle ;

– le radical  $R'_1$  est un chaînon alkylène divalent hydrocarboné en  
20  $C_2-C_{18}$  ;

– p est compris entre 1 et 30 inclus ;

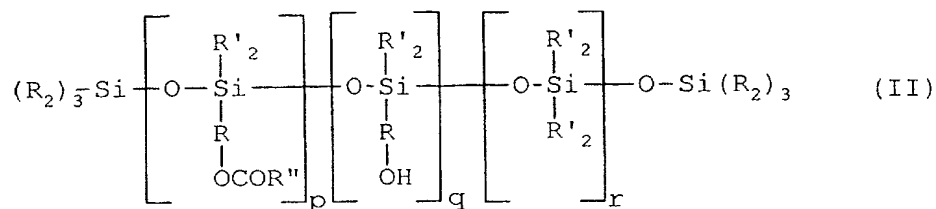
– q est compris entre 1 et 150 inclus .

On peut citer tout particulièrement le produit commercialisé par Dow Corning sous l'appellation DC 190 ;

25 g) des groupements alcoxylés comme dans la Silicone copolymer "F 755®" de SWS SILICONES et les produits "ABILWAX 2428®", "ABILWAX 2434®", "ABILWAX 2440®" de la Société GOLDSCHMIDT ;

h) des groupements acyloxyalkyles, comme par exemple les

polyorganopolysiloxanes décrits dans la demande de brevet FR-88 17433, répondant à la formule suivante :



5 dans laquelle :

- $R_2$  désigne méthyle, phényle,  $OCOR''$ , hydroxyle, un seul des  $R_2$  par atome de silicium peut être OH ;
- $R'_2$  désigne méthyle, phényle, 60 % molaire au moins de l'ensemble des radicaux  $R_2$  et  $R'_2$  est méthyle ;
- $R''$  désigne alcoyle ou alcényle en  $C_8-C_{20}$  ;
- $R$  désigne un alkylène hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié en  $C_2-C_{18}$  ;
- $r$  est compris entre 1 et 120 inclus ;
- $p$  est compris entre 1 et 30 inclus ;
- $q$  vaut 0 ou est inférieur à 0,5  $p$ ,  $p + q$  étant compris entre 1 et 30 inclus ;

les polyorganosiloxanes de formule (II) peuvent contenir des groupements  $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \\ Si-OH \\ | \\ O_{2/2} \end{smallmatrix}$  dans des proportions ne dépassant pas 15 % de la somme  $p + q + r$  ;

- i) des groupements ammonium quaternaires, comme dans les produits "X2 81 08®" et "X2 81 09®", le produit "ABIL K 3270®" de la Société GOLDSCHMIDT ;
- j) des groupements amphotères ou bétainiques, tels que dans le produit vendu par la Société GOLDSCHMIDT sous la dénomination "ABIL B 9950®" ;
- k) des groupements bisulfites, tels que dans les produits vendus par la Société GOLDSCHMIDT sous les dénominations "ABIL S 201®" et "ABIL S 255®" .

Les viscosités des silicones peuvent être notamment déterminées par la norme ASTM D445-97 (viscométrie).

Lorsque l'agent de conditionnement de la composition selon l'invention est un hydrocarbure, celui-ci est un hydrocarbure, linéaire ou ramifié en C<sub>8</sub>-C<sub>300</sub>. Parmi les hydrocarbures liquides à température ambiante répondant à cette définition, on peut notamment citer l'isododécane, l'isohexadécane et ses isomères (tels que le  
 5 2,2,4,4,6,6-heptaméthylnonane), l'isoeicosane, l'isotétracosane, et les isomères desdits composés. On utilise de préférence selon l'invention l'isododécane ou l'un de ses isomères.

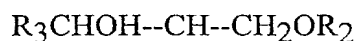
Lorsque l'agent de conditionnement est un alcool gras, celui-ci est du type linéaire  
 10 ou ramifié, saturé ou insaturé, en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> et parmi ceux-ci on peut citer le butyl-2 octanol, l'octyldodécanol, l'alcool laurique, l'alcool oléique, l'alcool isocétylique, l'alcool isostéarique et l'alcool béhénique.

Lorsque l'agent de conditionnement est un ester gras, celui-ci peut être soit un  
 15 ester d'un acide gras en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> et d'alcool en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> soit un ester d'un acide ou diacide en C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> et d'un alcool gras en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>. Parmi ces esters on peut citer le palmitate d'éthyle, d'isopropyle, d'éthyl-2-hexyle et de 2-octyldécyle, le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle et de 2-octyldécyle, le stéarate de butyle et d'hexyle, le laurate d'hexyle et de 2-hexyldécyle, l'isononanoate d'isononyle et le malate de dioctyle.

20

Les céramides ou analogues, tels que les glycocéramides utilisables dans les compositions selon l'invention, sont connus en eux-mêmes et sont des molécules naturelles ou synthétiques pouvant répondre à la formule générale suivante :

25



I

NH

I

C=O

30

I

R<sub>1</sub>

dans laquelle :

- R<sub>1</sub> désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, dérivé d'acides gras en C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub>, ce radical pouvant être substitué par un groupement hydroxyle en position  $\alpha$ , ou un groupement hydroxyle en position  $\omega$  estérifié par un acide gras saturé ou insaturé en C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub> ;

- R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical (glycosyle)<sub>n</sub>, (galactosyle)<sub>m</sub> ou sulfogalactosyle, dans lesquels n est un entier variant de 1 à 4 et m est un entier variant de 1 à 8 ;

- R<sub>3</sub> désigne un radical hydrocarboné en C<sub>15</sub>-C<sub>26</sub>, saturé ou insaturé en position  $\alpha$ , ce radical pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> ;

étant entendu que dans le cas des céramides ou glycocéramides naturelles, R<sub>3</sub> peut également désigner un radical  $\alpha$ -hydroxyalkyle en C<sub>15</sub>-C<sub>26</sub>, le groupement hydroxyle étant éventuellement estérifié par un  $\alpha$ -hydroxyacide en C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub>.

Les céramides plus particulièrement préférés selon l'invention sont les composés pour lesquels R<sub>1</sub> désigne un alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub> ; R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène ; et R<sub>3</sub> désigne un radical linéaire saturé en C<sub>15</sub>.

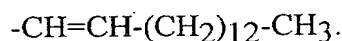
De tels composés sont par exemple :

- la N-linoléoyldihydrosphingosine,
- la N-oléoyldihydrosphingosine,
- la N-palmitoyldihydrosphingosine,
- la N-stéaroyldihydrosphingosine,
- la N-béhénoyldihydrosphingosine,

ou les mélanges de ces composés.



Encore plus préférentiellement, on utilise les céramides pour lesquels  $R_1$  désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras ;  $R_2$  désigne un radical galactosyle ou sulfogalactosyle ; et  $R_3$  désigne un groupement



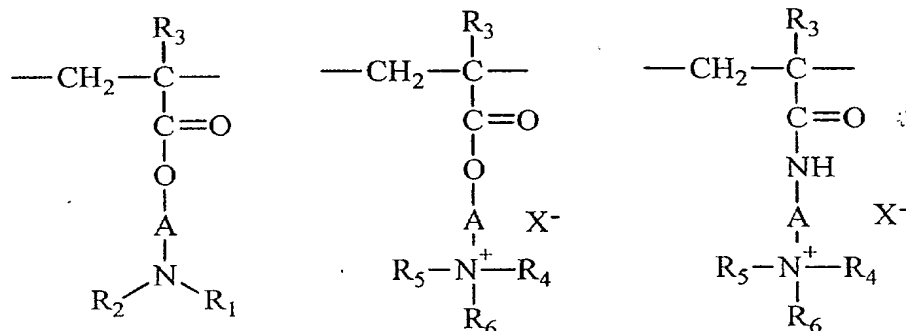
5

Les polymères cationiques utilisables selon la présente invention sont de préférence choisis parmi les polymères comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire faisant partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci, et ayant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et environ 5 000 000, et de préférence entre 1 000 et 3 000 000.

Parmi ces polymères, on peut citer plus particulièrement les polymères cationiques suivants :

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant des motifs correspondant à au moins une des formules suivantes :

15



dans lesquelles:

20

$R_1$  et  $R_2$  représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_{1-6}$  ;

$R_3$  désigne un atome d'hydrogène ou un groupe  $\text{CH}_3$  ;

A est un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ;

25

$R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  représentent indépendamment chacun un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe benzyle ;

X désigne un anion méthosulfate ou halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les copolymères de la famille (1) contiennent en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone-acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des groupes alkyle inférieur, des acides (méth)acryliques ou de leurs esters, vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de méthyle tels que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC<sup>®</sup> par la société HERCULES,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium décrits, par exemple, dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT<sup>®</sup> P100 par la société CIBA GEIGY,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN<sup>®</sup> vendu par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination GAFQUAT<sup>®</sup> par la société ISP comme, par exemple, GAFQUAT<sup>®</sup> 734 ou GAFQUAT<sup>®</sup> 755, ou bien les produits dénommés "COPOLYMER<sup>®</sup> 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français FR 2 077 143 et FR 2 393 573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthylaminoéthyle/vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone tels que le produit commercialisé sous la dénomination GAFFIX<sup>®</sup> VC 713 par la société ISP, et
- les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamide de diméthylamino-propyle quaternisé tels que notamment le produit commercialisé sous la dénomination GAFQUAT<sup>®</sup> HS 100 par la société ISP.

(2) les polysaccharides quaternisés décrits plus particulièrement dans les brevets américains US 3,589,578 et US 4,031,307 tels que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, et JAGUAR C 17 par la société MEYHALL.

(3) les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole, tels que les produits commercialisés par la société BASF sous la dénomination LUVIQUAT TFC.

(4) les chitosanes et leurs sels tels que l'acétate, le lactate, le glutamate, le gluconate ou le pyrrolidone-carboxylate de chitosane.

5 Parmi ces composés, on peut citer le chitosane ayant un taux de désacétylation de 90,5 % en poids commercialisé sous la dénomination KYTAN BRUT STANDARD par la société ABER TECHNOLOGIES, le pyrrolidone-carboxylate de chitosane vendu sous la dénomination KYTAMER<sup>®</sup> PC par la société AMERCHOL .

10 (5) les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou de dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble comportant un ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4,131,576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthylcelluloses, les hydroxyéthylcelluloses et hydroxypropyl-celluloses  
15 greffées notamment avec un sel de méthacryloyloxyéthyl-tri-méthylammonium, de méthacrylamidoproyltriméthylammonium ou de diméthyldiallylammonium.

Ces polymères sont vendus notamment sous les dénominations CELQUAT<sup>®</sup> L200 et CELQUAT<sup>®</sup> H100 par la société NATIONAL STARCH.

20 (6) Les homo- et copolymères d'halogénures de dialkyl diallylammonium, vendus notamment sous la dénomination MERQUAT ou MERQUAT 550 ou MERQUAT S par la Société Nalco.

25 (7) Les polycondensats à base de motifs diamines quaternisés, tels que le polyquaternium 2, vendu sous l'appellation MIRAPOLA 15 par Rhodia ou l'hexadimétrine chloride, commercialisé sous l'appellation MEXOMERE PO par Chimex.

#### COLORANTS DIRECTS CATIONIQUES ET ANIONIQUES

30

Par "*colorant direct anionique*", on entend, au sens de la présente invention, les colorants directs présentant au moins un groupement  $-SO_3X$  ou  $-CO_2X$  dans leur structure ( $X = H$  ou métal alcalin ou alcalino-terreux ou amine organique).

35

Par "*colorant direct cationique quaternisés*", on entend, au sens de la présente invention, les colorants directs contenant au moins un atome d'azote quaternisé.

Parmi les colorants directs cationiques ou anioniques, on peut utiliser ceux décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL, 3ème édition, sous les appellations BASIC dyes ou ACID dyes et ceux des demandes de brevets WO95/15144 et WO95/01772 et EP 714 954.

- 5 On peut ainsi citer parmi les colorants directs azoïques les colorants suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3<sup>e</sup> édition :

- Acid Yellow 9
- 10 -Acid Black 1
- Basic Red 22
- Basic Red 76
- Basic Yellow 57
- Basic Brown 16
- 15 -Acid Yellow 36
- Acid Orange 7
- Acid Red 33
- Acid Red 35
- Basic Brown 17
- 20 -Acid Yellow 23
- Acid Orange 24
- 

- 25 Parmi les colorants directs synthétiques quinoniques, on peut citer les composés suivants :

- Acid Violet 43
  - Acid Blue 62
  - Basic Blue 22
  - 30 -Basic Blue 99,
- ainsi que le composé :
- 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone,

Parmi les colorants directs synthétiques aziniques, on peut citer les composés suivants :

-Basic Blue 17

-Basic Red 2.

5

Parmi les colorants directs synthétiques triarylméthaniques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :

-Basic Green 1

-Acid blue 9

10 -Basic Violet 3

-Basic Violet 14

-Basic Blue 7

-Acid Violet 49

-Basic Blue 26

15 -Acid Blue 7

#### COLORANT D'OXYDATION

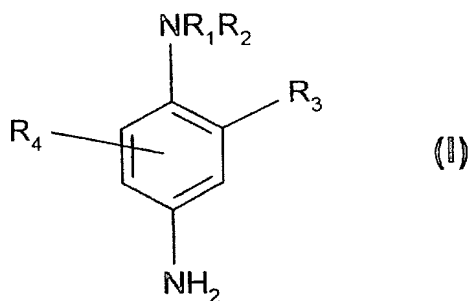
20 Les colorants d'oxydation utilisables selon l'invention sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

De préférence les compositions selon l'invention contiennent au moins une base d'oxydation.

Les bases d'oxydation utilisables dans le cadre de la présente invention sont choisies parmi celles classiquement connues en teinture d'oxydation, et parmi lesquelles on peut notamment citer les ortho- et para-phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- et para- aminophénols, 25 les bases hétérocycliques suivantes ainsi que leurs sels d'addition avec un acide .

On peut notamment citer :

- (I) les paraphénylènediamines de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

$R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un

5 groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

$R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté ;

$R_1$  et  $R_2$  peuvent également former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle azoté à 5  
10 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, hydroxy ou uréido ;

$R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ ,

15  $R_4$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl( $C_1-C_4$ )amino, dialkyl( $C_1-C_4$ )amino, trialkyl( $C_1-C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino, imidazolinium et ammonium.

20

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl-paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl-paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthyl-aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino 2-chloro-aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-fluoro-paraphénylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-

25

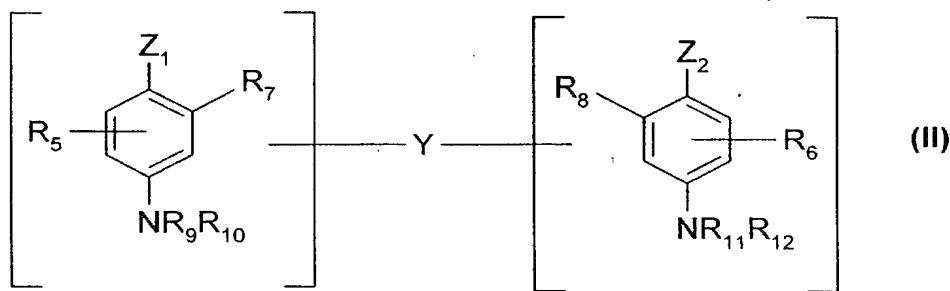
30

paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-paraphénylènediamine, la N-phényl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy-paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl)-paraphénylènediamine, 2-méthyl-1-N-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylène-diamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

(II) Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- $\text{Z}_1$  et  $\text{Z}_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-\text{NH}_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  ;

- $R_5$  et  $R_6$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou un bras de liaison Y ;
  - $R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;
- étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

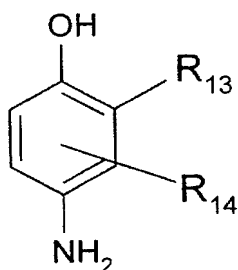
Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl( $C_1-C_4$ )amino, dialkyl( $C_1-C_4$ )amino, trialkyl( $C_1-C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino-propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl)-N,N'-bis-(4-amino-3'-méthylphényl)-éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino-propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

- (III) les para-aminophénols répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



(III)

dans laquelle :



$R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , ou hydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )aminoalkyle en  $C_1-C_4$ .

5  $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , cyanoalkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ).

Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthyl-phénol, le 4-amino-3-fluoro-phénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthyl-phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthoxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-aminométhyl-phénol, le 4-amino-2-( $\beta$ -hydroxyéthyl-aminométhyl)-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 - (IV) les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de la présente l'invention, sont notamment choisis parmi le 2-amino-phénol, le 2-amino-1-hydroxy-5-méthyl-benzène, le 2-amino-1-hydroxy-6-méthyl-benzène, le 5-acétamido-2-amino-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 - (V) parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino-pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-amino-pyridine, la 2,3-diamino-6-méthoxy-pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino-3-amino-6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino-pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

30 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la  
35 pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-

diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol; le 2-(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol; le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol; la 5,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 2, 5, N7, N7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine; et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino-1-méthyl-pyrazole, le 3,4-diamino-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl-pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl-3-phényl-pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino-pyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl-pyrazole, le 3,4,5-triamino-pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino-pyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylamino-pyrazole, le 3,5-diamino-4-(β-hydroxyéthyl)amino-1-méthyl-pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Les coupleurs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire les méta-aminophénols, les méta-phénylènediamines, les métadiphénols, les naptols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, le sésamol et ses dérivés, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrazolotriazoles, les pyrazolones, les indazoles, les benzimidazoles, les benzothiazoles, les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles, les quinolines et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le  
5 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, le 1-amino-2-méthoxy-4,5-méthylènedioxy benzène, l' $\alpha$ -naphтол, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, la 2-amino-3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole et leurs sels d'addition avec un acide.

10

### REDUCTEUR

Avantageusement, le réducteur est choisi parmi l'acide thioglycolique et ses sels, l'acide thiolactique et ses sels, la cystéine, la cystéamine et le thioglycolate de glycérol, les  
15 sulfites, les bisulfites, les sulfinates, l'acide ascorbique, l'acide érythorbique et le glucose.

### OXYDANT

20 Avantageusement, l'oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les periodates.

25 De préférence, la concentration en composé choisi parmi les polymères fixants anioniques, non ioniques ou amphotères ou les agents conditionneurs, les colorants directs anioniques ou cationiques ou les colorants d'oxydation pour les cheveux, les réducteurs, les tensioactifs et les agents oxydant, est comprise entre 0,001 et 50 %, plus préférentiellement entre 0,01 et 20 %, et encore plus préférentiellement entre 0,1 et 10  
30 %.

La composition peut contenir, en outre, par exemple, un ou plusieurs composés choisis parmi des agents de contrôle de pH, des initiateurs de polymérisation, tels que des sels métalliques, des catalyseurs de polymérisation, comme des enzymes, des solvants, comme l'éthanol, des antibactériens, des nacrants, des gaz propulseurs, des particules ou  
5 nanoparticules ou des pigments.

Avantageusement, dans la composition selon l'invention, le colorant d'oxydation est une base d'oxydation et plus préférentiellement encore, elle contient au moins un coupleur.

10

On préfère particulièrement quand le colorant direct est choisi parmi les colorants azoïques, quinoniques, aziniques ou triarylméthaniques.

Le procédé conforme à l'invention comprend l'application de la composition sur  
15 une matière kératinique, notamment sur les cheveux. Il peut s'agir, par exemple, d'une composition de coloration, de décoloration, de coiffage, de shampooing, de permanente, d'une composition avant ou après permanente, avant ou après coloration.

La composition peut, selon un mode particulier, être réalisée au moment de  
20 l'emploi. Elle peut être appliquée puis rincée, appliquée et non rincée, avec ou sans temps de pose et avec ou sans chaleur.

L'application de la composition peut être suivie ou précédée de l'application d'autres compositions. Un rinçage ou un shampooing peut être ou non intercalés entre  
25 les différentes applications.

On peut conditionner les compositions de la présente invention dans n'importe quel dispositif usuel. On pourra utiliser des dispositifs aérosols, contenant des agents propulseurs non solubles ou partiellement solubles dans la phase liquide tels  
30 que le diméthyléther, les alcanes en  $C_{3-5}$ , le 1,1-difluoroéthane, les mélanges de

diméthyléther et d'alcanes en C<sub>3-5</sub>, et les mélanges de 1,1-difluoroéthane et de diméthyléther et/ou d'alcanes en C<sub>3-5</sub>.

5 On préfère tout particulièrement utiliser comme agent propulseur les alcanes en C<sub>3-5</sub>, et en particulier le propane, le n-butane et l'isobutane.

La composition peut aussi se présenter sous forme de lotions, de gels, de crèmes, de mousses ou de sticks.

10 La composition selon l'invention peut être appliquée, de préférence sur les cheveux, mais également sur la peau, les cils et les ongles.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés  
15 avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

L'exemple de formulation illustre la présente invention sans cependant la limiter.

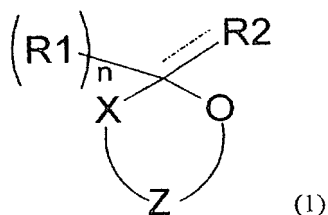
20 Exemple:

On applique sur une mèche de cheveux naturels de 2,7g, en utilisant la chaleur comme activateur, une composition contenant un composé de formule (I). On procède comme suit:

- 25 - Application d'une solution aqueuse contenant 10% de 5,5'-diméthyldioxan-2-one durant 30 minutes,
- Séchage durant une heure à l'air sans rinçage,
- Séchage durant 30 minutes à 70°C,
- Rinçage.

## REVENDICATIONS

1. Utilisation pour le traitement cosmétique des cheveux, d'un composé de formule (1)



dans laquelle:

- 15 - X = O, S,
- n = 0 ou 1,
- R2 = O, S, OR3 ou SR3,
- R1 et R3, indépendamment l'un de l'autre, sont choisis parmi les radicaux alkyles en C1 à C30, linéaires ou ramifiés, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupement amine, hydroxy, halogène, carboxy, alcoxy en C1 à C10, thiols, les groupements aryles en C6 à C20, alcoxy en C1 à C8,
- 20 - R1 peut former avec R2 un hétérocycle,
- Z désigne un radical alkylène divalent, linéaire ou ramifié, en C2 à C30, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et éventuellement substitué, sur la chaîne principale ou sur la ramification, par un ou plusieurs radicaux hydroxy, aryle en C6 à C30, amino, halogène, carboxy, alcoxy en C1 à C10, thiol,
- 25 - R2 peut former avec un atome de Z un hétérocycle, éventuellement substitué, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,
- 30 - les composés de formule (I) comportent moins de quatre cycles accolés,

- Si  $X = O$ ,  $R_2 = O$ ,  $n = 0$  et si  $Z$  désigne un groupement alkylène non substitué, alors:

a) Ce groupement  $Z$  ne peut comporter qu'un seul atome carbone monosubstitué en  $\alpha$  des deux atomes d'oxygène de l'hétérocycle contenant  $Z$ ,

5 b) Ce groupement n'est pas l'éthylène.

2. Utilisation selon la revendication 1 du composé (1) pour donner du corps, du volume ou du gonflant aux cheveux.

10 3. Utilisation selon la revendication 1 du composé (1) pour améliorer la résistance aux shampooings, en particulier après des colorations.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'hétérocycle oxygéné contenant  $Z$  est un hétérocycle comportant au  
15 moins six chaînons.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que  $Z$  désigne un radical en C3-C15, plus préférentiellement en C3-C10, et encore plus préférentiellement en C3-C6.

20

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le composé (1) est choisi parmi ceux qui satisfont aux critères ci-après:

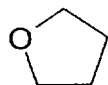
(i)  $X = O$ ,  $n = 0$ ,  $R_2 = S$ ,  $Z = CH_2-CH(R)$

(ii)  $X = O$ ,  $n = 0$ ,  $R_2 = S$ ,  $Z = CH_2-CH(R)-CH_2$

25 (iii)  $X = S$ ,  $n = 0$ ,  $R_2 = S$ ,  $Z = CH_2-CH(R)$

(iv)  $X = O$ ,  $n = 1$ ,  $Z = CH_2-CH_2$

$R_1$  avec  $R_2 =$

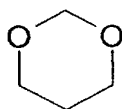


(v)  $X = O$ ,  $n = 0$ ,  $R_2 = O$ ,  $Z = CH_2-C(R, R')-CH_2$

(vi)  $X = O$ ,  $n = 0$ ,  $R_2 = O$ ,  $Z = CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$

(vii)  $X = O$ ,  $n = 1$ ,  $Z = CH_2CH_2CH_2$ ,  $R_1$  avec  $R_2 =$

5



avec  $R$  et  $R'$  étant des radicaux alkyle en  $C_1$  à  $C_4$ .

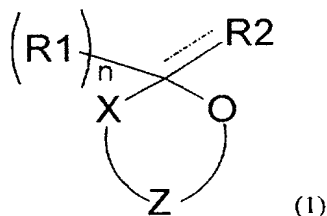
10

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le composé (1) est mis en oeuvre, dans une composition capillaire, en association avec au moins un composé choisi parmi les polymères fixants anioniques, non ioniques ou amphotères, les agents conditionneurs, les colorants directs anioniques ou cationiques quaternisés, les colorants d'oxydation pour les cheveux, les réducteurs, les tensioactifs et les agents oxydants

15

8. Composition cosmétique, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, l'association définie dans la revendication 7, formée par (i) au moins un composé choisi parmi les polymères fixants anioniques, non ioniques ou amphotères, les agents conditionneurs, les colorants directs anioniques ou cationiques quaternisés, les colorants d'oxydation pour les cheveux, les réducteurs, les tensioactifs et les agents oxydants avec (ii) au moins un composé de formule (1)

25



30



dans laquelle:

- X = O, S,
- n = 0 ou 1,
- R<sub>2</sub> = O, S, OR<sub>3</sub> ou SR<sub>3</sub>,
- 5 - R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub>, indépendamment l'un de l'autre, sont choisis parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub>, linéaires ou ramifiés, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupement amine, hydroxy, halogène, carboxy, alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, thiols, les groupements aryles en C<sub>6</sub> à C<sub>20</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>,
- R<sub>1</sub> peut former avec R<sub>2</sub> un hétérocycle,
- 10 - Z désigne un radical alkylène divalent, linéaire ou ramifié, en C<sub>2</sub> à C<sub>30</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et éventuellement substitué, sur la chaîne principale ou sur la ramification, par un ou plusieurs radicaux hydroxy, aryle en C<sub>6</sub> à C<sub>30</sub>, amino, halogène, carboxy, alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, thiol,
- 15 - R<sub>2</sub> peut former avec un atome de Z un hétérocycle, éventuellement substitué, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,
- les composés de formule (I) comportent moins de quatre cycles accolés,
- Si X = O, R<sub>2</sub> = O, n = 0 et si Z désigne un groupement alkylène non substitué, alors:
- 20 a) Ce groupement Z ne peut comporter qu'un seul atome carbone monosubstitué en α des deux atomes d'oxygène de l'hétérocycle contenant Z,
- b) Ce groupement n'est pas l'éthylène.

25 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que la concentration en composé (1) est comprise entre 0,001 et 50 %, de préférence entre 0,01 et 30 %, et plus préférentiellement encore entre 0,1 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisée par le fait que la concentration en composé choisi parmi les polymères fixants anioniques, non ioniques ou amphotères ou les agents conditionneurs, les colorants

directs anioniques ou cationiques ou les colorants d'oxydation pour les cheveux, les réducteurs, les tensioactifs et les agents oxydant, est comprise entre 0,001 et 50 %, plus préférentiellement entre 0,01 et 20 %, et encore plus préférentiellement entre 0,1 et 10 %.

5

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisée par le fait que le réducteur est choisi parmi l'acide thioglycolique et ses sels, l'acide thiolactique et ses sels, la cystéine, la cystéamine et le thioglycolate de glycérol, les sulfites, les bisulfites, les sulfinates, l'acide ascorbique, l'acide érythorbique et le  
10 glucose.

15

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisée par le fait que l'oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les  
15 perborates.

20

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisée par le fait que le tensioactif est choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisée par le fait que le colorant d'oxydation est une base d'oxydation.

25

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 14, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un coupleur.

30

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisée par le fait que le colorant direct est choisi parmi les colorants azoïques, quinoniques, aziniques ou triarylméthaniques.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 16, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, un ou plusieurs composés choisis parmi des agents

de contrôle de pH, des initiateurs de polymérisation, tels que des sels métalliques, des catalyseurs de polymérisation, comme des enzymes, des solvants, comme l'éthanol, des antibactériens, des nacrants, des gaz propulseurs, des particules ou nanoparticules ou des pigments.

5

10

15

**FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.  
1300 I STREET, N.W.  
WASHINGTON, D.C. 20005**

**NEW PATENT APPLICATION  
FILING DATE: NOVEMBER 7, 2003  
INVENTORS: GAELLE BRUN ET AL.  
ATTY. DOCKET NO.: 05725.1257-00000**



# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement  
national

FA 629827  
FR 0213938

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 022 014 A (KAO CORP) 26 juillet 2000 (2000-07-26) * alinéa '0009!; tableaux 1-3 *	1,4,5, 7-17	A61K7/075
X	US 4 746 322 A (HERLIHY WALTER C) 24 mai 1988 (1988-05-24) * colonne 2, ligne 44; revendication 4; exemple 13 *	1,4,5, 8-17	
X	US 4 402 985 A (BODEN RICHARD M ET AL) 6 septembre 1983 (1983-09-06) * exemples 10,11 *	1,4,5, 8-17	
X	DE 198 51 451 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 11 mai 2000 (2000-05-11) * exemples 1-4,10 *	1,8-17	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</b>
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 juillet 2003		Werner, S	
<b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			



**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION  
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 629827  
FR 0213938

La division d. la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

**1. revendications: 1-17 en partie**

utilisation pour le traitement des cheveux selon revendication 1 et composition cosmétique selon revendication 8, comprenant un carbonate cyclique de formule (1) dans laquelle  $X=O,S$ ;  $n=0$ ;  $R_2=O,S$

**2. revendications: 1-17 en partie**

utilisation pour le traitement des cheveux selon revendication 1 et composition cosmétique selon revendication 8, comprenant un orthoester cyclique de formule (1) dans laquelle  $X=O,S$ ;  $n=1$ ;  $R_2=OR_3,SR_3$  et  $R_2$  ne formant pas d'hétérocycle avec un atome de  $Z$

**3. revendications: 1-17 en partie**

utilisation pour le traitement des cheveux selon revendication 1 et composition cosmétique selon revendication 8, comprenant un composé bi- ou tricyclique de formule (1) dans laquelle  $X=O,S$ ;  $n=1$ ;  $R_2=OR_3,SR_3$  et  $R_2$  et un atome de  $Z$  formant un hétérocycle

La première invention a été recherchée.

La présente demande ne satisfait pas aux dispositions de l'article L.612-4 du CPI car elle concerne une pluralité d'inventions qui ne sont pas liées entre elles par un seul concept inventif général.

Le concept commun est le suivant:

utilisation pour le traitement des cheveux selon revendication 1 et composition cosmétique selon revendication 8, comprenant un composé de formule (1).

Ce concept commun n'est pas nouveau.

L'utilisation pour le traitement cosmétique des cheveux d'un composé de formule (1) en association avec un composé (i) de la revendication 8 est déjà connu du document US4746322, exemple 13 en association avec colonne 2, ligne 44 et revendication 4.

Cet exemple décrit une composition cosmétique pour la coloration des cheveux comprenant le carbonate cyclique du 1,2-propylene glycol.





**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0213938 FA 629827**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 7-07-2003  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1022014	A	26-07-2000	JP	3394716 B2	07-04-2003
			JP	2000186018 A	04-07-2000
			EP	1022014 A1	26-07-2000
			US	6248314 B1	19-06-2001
US 4746322	A	24-05-1988	CA	1255232 A1	06-06-1989
			EP	0161073 A2	13-11-1985
			JP	60228407 A	13-11-1985
			ZA	8502579 A	27-11-1985
US 4402985	A	06-09-1983	US	4405646 A	20-09-1983
DE 19851451	A	11-05-2000	DE	19851451 A1	11-05-2000
			WO	0027343 A2	18-05-2000

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

